

2014 年度有機化学 (II) 試験問題 (伊藤真人)

(注意) 関数電卓持ち込み可。

特に指示がなければ、平面構造を描く場合には、構造式でも示性式でもよい (必要な水素を省略しないこと)。

第 1 問 次の文章を読んで以下の問いに答えなさい (「種」は「剤」または「試薬」と読み替えてよい)。

アルケンへのイオン性の付加反応の代表的な反応機構は、求電子付加反応である。この反応では、まず (ア) 種がアルケン炭素の  $sp^2$  混成軌道によってできる平面に垂直な方向から (イ: 記号) 電子に近づき、陽イオン性の反応中間体が生じる。次いで、これに (ウ) 種が反対の方向から近づいて、それぞれがアルケン炭素と結合する。すなわちこの反応の立体化学は (エ) 付加である。たとえば、(E)-2-ブテンへの臭素分子の付加反応の化学反応式は(a) 式のようにになる。

(a)

(オ: 記号) 混成軌道の炭素原子でできているアセチレン (エチン) でも付加反応が起こる。アセチレン 1 分子に 1 分子の臭素が付加反応すると、生成物は (カ: 記号) 混成軌道の炭素原子をもつ (b: 構造式) のような構造になり、その名前は (c: 化合物名) である。

臭化水素も求電子付加反応をすることができる。このとき (ア) 種として働くのは (キ: 化学式) である。プロペンのような非対称のアルケンに臭化水素が付加反応する時には、2 通りの生成物が考えられるが、主生成物はマルコフニコフ則に従うので、この反応の化学反応式は (d) に示したようになる。

(d)

これは、プロペンに (キ) が反応してできる陽イオン中間体が、第 (ク) 級陽イオンのときのほうが第一級陽イオンのときよりも安定であるためである。

しかし、同じプロペンへの臭化水素の付加反応を明るいところで行う時に微量の臭素分子が存在すると、光の作用で臭素が分解して (ケ: 化学式) が生じるために、(コ) 付加反応の連鎖反応が起こる。このときの主生成物は (e: 化合物名) である。

(1) 文中の空欄 (ア) ~ (コ) にもっともよくあてはまる語句、記号、化学式または数字を、下の語群から選んで答えなさい。

(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
(カ)	(キ)	(ク)	(ケ)	(コ)

(語群)

求核	求電子	イオン	ラジカル	触媒	酸化	還元	遷移状態	反応中間体	平衡混合物					
非共有	オルト	メタ	パラ	シス	トランス	メタン	エタン	エテン	エチン					
$sp^3$	$sp^2$	$sp$	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$H^+$	$Br^+$	$Br^\cdot$	$Br^-$	一	二	三	四	五

(2) 文中の (a) および (d) にあてはまる化学反応式を、有機化合物の構造がわかるように、文中の空白に書き込みなさい。ただし、(a) では 2 つの主生成物の立体化学もわかるように描くこと。

(3) 文中の (b)、(c)、(e) にもっともよくあてはまる構造式または化合物名を答えなさい。

(b) (c) (e)

第2問 1-クロロ-3-メチルシクロヘキサンについて、次の各問いに答えなさい。構造式は右の例にならって、特に必要がない限りイス型で描きなさい。



- (1) 配座異性体を区別しなければ、この化合物には何通りの立体異性体があるか。
- (2) 3-位の炭素の立体配置が *R* であるトランス体の構造を、メチル基がエクソトリアルになるように描きなさい。
- (3) (2) で答えた構造のシクロヘキサン環を環反転させた構造を描きなさい。
- (4) (2) で描いた構造と(3) で描いた構造のうち、より安定（配座エネルギーの小さな）な方の構造を、○で囲みなさい。
- (5) 3-位の炭素の立体配置が *S* であるシス体の2つの構造のうち、より安定な方の構造を描きなさい。

第3問 次の各問いに答えなさい。

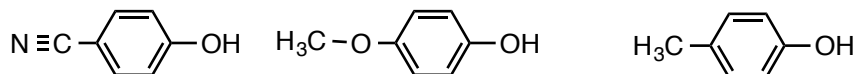
- (1) ベンズニトリル（ベンゼンカルボニトリル、 $C_6H_5CN$ ）の共鳴式を描き、それに基づいて  $\pi$  電子の非局在化の様子を図示しなさい。

[

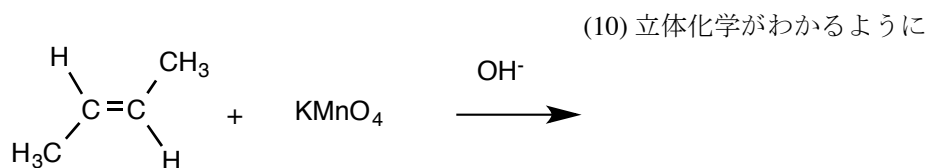
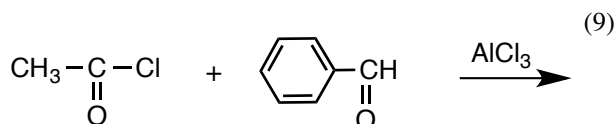
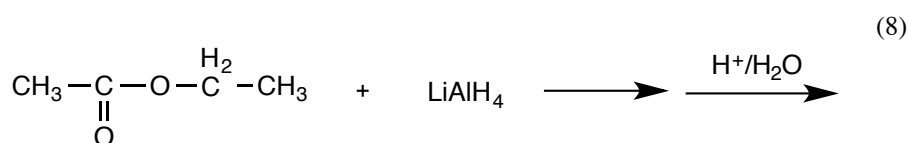
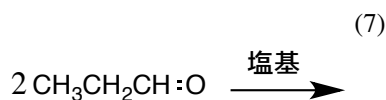
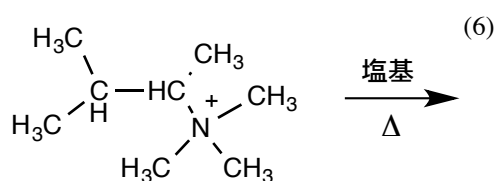
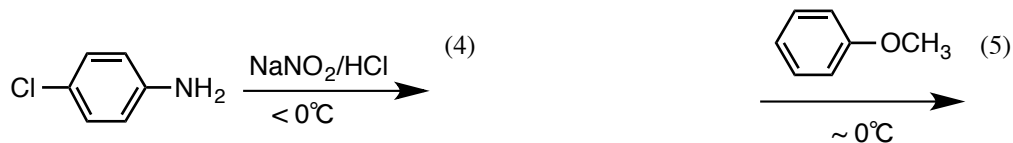
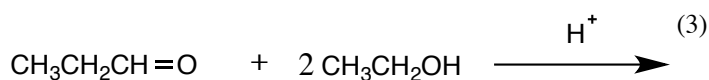
- (2) アニソール（メトキシベンゼン、 $C_6H_5OCH_3$ ）の共鳴式を描き、それに基づいて  $\pi$  電子の非局在化の様子を図示しなさい。

[

- (3) 次の各化合物の構造式を、酸性の強い順に左から右に並べ、上の(1)(2)の結果を引用しながら、その理由を説明しなさい。



第4問 次の各反応の主生成物(1)～(8)として適当なものを答えなさい。



第5問 次の各問題 (A) ～ (B) から一つを選んで答えなさい。導出過程がわかるようにこたえること。

(A) 不斉還元剤を用いて2-ブタノン還元したところ、(R)-2-ブタノールが15%、(S)-2-ブタノールが60%の収率でそれぞれ得られた。このとき、不斉収率(鏡像体過剰率、e.e.)は何%か。

(B) 活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が124.5 kJ/molの反応があるとき、反応温度が27 °Cから87 °Cに変わると、反応速度はおよそ何倍になるか(有効数字2桁)。ただし、アレニウス式： $k = A \exp(-\Delta E_a/RT)$ 、気体定数  $R = 8.3 \text{ J}/(\text{mol K})$  とする。

第6問（ここまでの得点に不安がある人）次の（A）（B）いずれかの問いに答えなさい。（配点：最大20点）

（A）次の各項目から2つを選び、できるだけ詳しく説明しなさい（1ページに収まる範囲であれば字数無制限）。

- (1) ブタンの立体異性体と配座解析
- (2) 速度支配と熱力学支配
- (3) ザイツェフ則とホフマン則
- (4)  $S_N1$  反応と  $S_N2$  反応の立体化学
- (5) 芳香族求電子置換反応の活性化基と不活性化基
- (6) （置換基の）誘起効果

（B）上記以外の内容で、配点が5点～10点程度の問題を2つ～4つ作り、その解答を記しなさい。